Die Ermittlung von Körnungskennlinien und Oberflächen von Zerkleinerungsprodukten am Beispiel Mehl

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Horst Sauer**

aus Lodz

Referent: Dozent Dr.-Ing. habil. W. Gründer

Korreferent: Prof. Dr. rer. techn. R. Suhrmann

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1937

Dresden und Leipzig 1937

Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Gliederung.

I. Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Stoffes von dessen Oberfläche 3

II. Meßmethoden 4

A. Subjektive Meßmethoden 4

B. Objektive Meßmethoden 4

III. Experimenteller Teil 4

A. Indirekte Bestimmung der Oberfläche von Mehlen durch die Sedimentanalyse 6

a) Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße, gemessen mit dem Pulfrich-Stufenphotometer 7

b) Konzentrationsmessungen mit dem Pulfrich-Stufenphotometer 8

c) Konzentrationsmessungen mit einer Photozelle 11

1. Abhängigkeit des Photostromes von der Konzentration 11

2. Ausführung einer Sedimentanalyse 12

3. Ermittlung der Körnungskennlinie 13

B. Direkte Oberflächenbestimmung von Mehlen 14

IV. Zusammenfassung 18

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in der **„Kolloid-Zeitschrift“**, Band 79, Heft 3. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. (Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.)

Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Stoffes von dessen Oberfläche.

Die Zerkleinerungsphysik hat gelehrt, daß ein Stoff nicht allein durch seine chemische Zusammensetzung eindeutig definiert werden kann. Die äußere Form des Stoffes ist oft derart maßgebend, daß dessen chemischer Charakter in manchen Reaktionen sehr stark in den Hintergrund gedrängt wird (1).

Bei molekulardispersen Stoffsystemen sind der osmotische Druck, die Siedepunktserhöhung, die Gefrierpunktserniedrigung usw. nur noch von der Dispersität des einen Stoffes im anderen abhängig, so daß man hier aus diesen Daten sogar den Dispersitätsgrad ermitteln kann. Die Methode zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Säuren, Basen oder Neutralmolekülen ist hinreichend bekannt. Bei diesen Systemen spielt also lediglich die Anzahl der Teilchen, in diesem Falle Ionen oder Moleküle, in der Volumeneinheit eine Rolle; das Lösungsmittel selbst ist nur maßgebend für den Proportionalitätsfaktor.

Verläßt man diese Stoffsysteme, deren Teilchengröße unterhalb 1 $\mu\mu$ liegt, so kommt man zu den Teilchen der Kolloidchemie und später zu den fein- und endlich zu den grobdispersen Systemen.

Während bei molekulardispersen Stoffsystemen das Dispersionsmittel durch die disperse Phase Veränderungen erleidet, z. B. der Dampfdruck des Wassers durch NaCl, ändert bei geringerer Dispergierung die disperse Phase selbst ihre Eigenschaften, z. B. bei Farbstoffen den Farbton.

Da eine Reaktion zwischen zwei Phasen nur an der Oberfläche stattfindet, ist die Reaktionsgeschwindigkeit keine reine Stoffkonstante, sondern jeweils vom Dispersitätsgrad abhängig, so daß also zu einer bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit eine bestimmte Oberfläche erforderlich ist.

Z. B. muß Kohlenstaub bei der Kohlenstaubfeuerung auf eine ganz bestimmte Korngröße vermahlen werden (2). Bei zu feiner Körnung besteht Explosionsgefahr, bei zu grober hingegen findet eine zu langsame Verbrennung statt.

In der Keramik und Glasindustrie (3, 4) benötigt man Ausgangsstoffe von einer bestimmten Teilchengröße, um die besten Sinterungs- und Schmelzbedingungen zu erreichen.

Beim Studium der Kinetik von Lösungsvorgängen, die von Noyes und Witney (5) und danach näher von Nernst (6) untersucht wurden, wird ein Stoff von einem bestimmten Dispersitätsgrade verlangt. Ein zu weites Vermahlen ist zwecklos, da der Stoff nur so schnell gelöst werden kann, als die gelösten Moleküle von der Oberfläche des ungelösten Stoffes durch Diffusion oder Rühren entfernt werden können. Eine größere Lösungsgeschwindigkeit kann nicht erreicht werden. Daher wird jeder Stoff nach seinen Diffusionsbedingungen vermahlen.

Selbst das Löslichkeitsprodukt ist von dem Dispersitätsgrade abhängig. Ein feindisperser Stoff ist löslicher als ein grobdisperser. Auf diesem Phänomen beruht die Tatsache, daß feinst gefälltes $BaSO_4$ durch Kochen in grobdisperses $BaSO_4$ verwandelt werden kann. Kleinere Teilchen lösen sich infolge des größeren Löslichkeitsproduktes, schlagen sich aber dann an den größeren Teilchen nieder, da für diese das Löslichkeitsprodukt bereits überschritten ist.

Auf der erhöhten Löslichkeit stark gekrümmter Grenzflächen beruht wohl auch die erhöhte Reaktionsfähigkeit fein gepulverter Stoffe. Podzus (7) hat derartige Versuche beschrieben. Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2, die man bis zu einer Korngröße von 1 μ gepulvert hat, lösen sich bis zu mehreren Prozenten in konzentrierter Salzsäure, während sie in großen Stücken so gut wie unlöslich waren.

Nicht nur die Dispergierung der festen Phase in der gasförmigen oder flüssigen spielt eine Rolle, sondern auch der flüssigen in den beiden anderen Phasen.

Ein Zahlenbeispiel für die Abhängigkeit der Adsorption vom Dispersitätsgrad gibt Ritter (8). Aluminiumstaub aus Teilchen von einer mittleren Blättchenstärke von 20 μ und 430 qcm/g Oberfläche konnte ohne Gefahr der Selbstentzündung

auf 500° erhitzt werden. Aluminiumstaub unter 0,6 μ mittlerer Blättchenstärke und 14300 qcm/g Oberfläche entzündete sich bei geringer Erwärmung von selbst, da der feinere Aluminiumstaub mehr Sauerstoff an der Oberfläche anlagert als der gröbere.

Grobkristalliertes $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ ist tiefblau. Je mehr man es pulverisiert, desto heller wird der Farbton. Ganz fein gemahlenes Kupfersulfat besitzt eine fast weiße Farbe. Die Abhängigkeit der Farbe von der Teilchengröße spielt in der Farbenindustrie eine große Rolle. Ein Material hat bei gleicher chemischer Zusammensetzung nur dann denselben Farbton, wenn es ein und dieselbe Feinheitskennlinie besitzt.

Aus diesen wenigen Beispielen, die noch beliebig vermehrt werden können (9), sieht man die große Bedeutung, die der Oberfläche und deren Beschaffenheit zukommt.

Meßmethoden.

A. Subjektive Meßmethoden.

In früheren Jahrzehnten konnte man nur die Teilchen über 0,5 mm meßtechnisch erfassen. Kleinere Teilchen von etwa 0,05 mm waren nur sehr schwer zu unterscheiden. Man mußte sich bei diesen Größen auf das Fingerspitzengefühl verlassen und teilte das Mahlgut nach dem „Griff" ein.

In der Müllerei prägte man die Begriffe des „glatten", „halbgriffigen" und „griffigen" Mehles.

In der Aufbereitung bezeichnete man die einzelnen Korngrößen nach „Wänden", „Stufen", „Graupen", „Sanden", „Mehlen" und „Schlämmen".

In anderen Industriezweigen unterschied man „staubige", „fettige" Produkte.

Eine zahlenmäßige Charakterisierung des Mahlgutes ist aber mit den genannten Bezeichnungsweisen nicht möglich. Außerdem wird sich ein weiches Produkt, etwa Mehl, bei gleicher Teilchengröße feiner anfühlen als ein hartes, etwa Sand.

Die Forschungen der letzten Jahre gingen nun dahin, teils direkt, teils indirekt aus der prozentualen Zusammensetzung der Teilchengrößen die Oberfläche zu ermitteln. Die Kennzeichnung eines Stoffes durch die spezifische Oberfläche allein erscheint nicht zweckmäßig, da die gleiche Oberfläche sowohl aus einem monodispersen als auch aus vielen polydispersen Systemen gebildet werden kann (10). Erfahrungsgemäß ist daher auch die Kennlinie der Teilchengrößen und Kornzusammensetzung, die sogenannte Körnungskennlinie, notwendig. Trotz gleicher Oberfläche können die Eigenschaften der Stoffe je nach dem Verlauf der Feinheitskennlinie verschieden sein.

Einer direkten Bestimmung der Oberfläche haftet der Mangel an, daß man die Oberflächenbeschaffenheit nicht in Rechnung setzen kann.

Die Formenbildung wird durch die Entstehung der dispersen Phase, durch die Eigenschaften des Stoffes verschieden ausfallen. Glas ergibt muschelförmige Bruchstücke, Grauspießglanz Nadeln, Glimmer Blättchen.

Bei gleicher Art der Zerkleinerung wird die Form der Teilchen verschieden sein, je nachdem ob der Stoff spröde, elastisch oder plastisch ist.

Bei gleichem Stoff ist die Oberflächenbeschaffenheit verschieden je nach Herstellungsart:

a) durch mechanische Zerkleinerung,
   1. splitternd,
   2. schneidend,
   3. quetschend,

b) durch Kondensation des dampfförmigen Stoffes,

c) durch Zerstäuben von Schmelzen oder Lösungen,

d) durch chemische Reaktion (11, 12, 13).

Bei sämtlichen Teilchengrößenbestimmungen, ausgenommen der mikroskopischen, kann man die wahre Gestalt und den Formenreichtum nicht berücksichtigen, sondern man führt einen Äquivalentkörper ein, der die Eigenschaften des wahren Teilchens besitzen soll. Diese Methoden vernachlässigen also sämtliche Unebenheiten, die vor allem bei der Adsorption wichtig sind. Die Einführung eines Äquivalentkörpers ist ein großer Nachteil, da beim Ablauf anschließender Prozesse gerade die Oberflächenbeschaffenheit maßgebend beteiligt ist.

B. Objektive Meßmethoden.

Da die Korngröße maßgebend für das chemische und physikalische Verhalten eines Stoffes ist, könnte man aus der Art seines Verhaltens auf die Oberfläche schließen. Man könnte einen Farbstoff so lange mahlen, bis er mit einer Vergleichsfarbe den gleichen Farbton besitzt, Kohlenstaub so lange zerkleinern, bis er die besten Brenneigenschaften aufweist.

Mit anderen Worten: ein Gut so lange zerkleinern, bis eine gezogene Probe und damit das Mahlgut die gewünschten Eigenschaften besitzt.

Dieser primitiven Meßmethode bedient man sich bei der Adsorption, da hier, wie schon erwähnt, nicht nur die Oberfläche, sondern auch ganz besonders die Oberflächenbeschaffenheit

Übersicht der Meßverfahren.

Verfahren	Bereich	Vorteile	Mängel
1. Direkte Meßverfahren:			
a) Siebanalyse	unterste Grenze 0,06 mm (22)	1. Schnelle Ausführung der Bestimmung 2. Genau wegen großer Probemenge 3. Abrieb durch Norm umgangen	1. Siebwiderstand ist eine Funktion der Teilchengröße (23). 2. Durch Abrieb wird feineres Gut vorgetäuscht (24). 3. Flächenhafte Projektion des Körpers. 4. Organische Stoffe neigen zum Zusammenballen, infolgedessen entspricht die Korngröße nicht der Siebfraktion (25).
b) Mikroskopische Messung (26, 27, 28)	unterste Grenze ist das Auflösungsvermögen des Mikroskopes	Gibt Aufschluß: 1. über Kornform und Oberflächenbeschaffenheit 2. über das zu wählende Dispersionsmittel	1. Wegen kleiner Probemenge ungenauer Durchschnitt. 2. Umständliche und zeitraubende Auswertung. 3. Flächenhafte Projektion des Körpers.
2. Indirekte Meßverfahren:			
a) Schlämmanalyse (29)	unterste Grenze etwa 0,01 mm, höchstes spez. Gewicht 3 (30)	Beide Verfahren gestatten Kornklassen herzustellen, die unter der Siebgrenze liegen.	1. Es sind große Flüssigkeitsmengen zu verarbeiten. Praktisch kommt nur Wasser in Betracht. Es können also nur Stoffe untersucht werden, die wasserunempfindlich und darinnen vollständig dispergiert sind. 2. Oberflächenbeschaffenheit wird vernachlässigt.
b) Windsichtung nach Gonell (4)	unterste Grenze etwa 10 μ		1. Es können nur Stoffe untersucht werden, die im Gasstrom restlos dispergiert sind. 2. Oberflächenbeschaffenheit wird vernachlässigt.
1. c) Sedimentanalyse (31): direkt: durch Wägung nach Sven Odén (32)	unterste Grenze etwa 1 μ (Brown'sche Bewegung)	Jedes geeignete Dispersionsmittel kann gewählt werden Temperaturschwankungen können ausgeglichen werden	1. Oberflächenbeschaffenheit wird vernachlässigt. 2. Durch den Ausschlag der Waagschale, durch das Aufeinandersetzen der Teilchen auf der Waagschale variiert die Fallhöhe.
2. indirekt: α) Pipettmethode nach Andreasen (22, 32-36)		1. Temperaturschwankungen können ausgeglichen werden 2. Große Genauigkeit durch Wägung	1. Durch das Hochsaugen wird der Sedimentvorgang gestört. 2. Die Fallhöhe variiert.
β) Dichtebestimmung nach Casagrande (37-39)		1. Einfaches Verfahren 2. Schnelle Durchführung 3. Geringe Anschaffungskosten	1. Geringe Unterschiede in der Dichte, daher ungenaues Verfahren. 2. Temperaturschwankungen schwer zu vermeiden.
γ) Lichtmessung		1. Fallhöhe ist konstant 2. Temperaturschwankungen können ausgeglichen werden 3. Messung beeinflußt nicht die Sedimentation	Nur für bestimmte Stoffe anwendbar.

wichtig ist. Bei dieser vergleichenden Methode wird irgendein Stoff, etwa Säure oder Farbstoff, adsorbiert.

Wolff (14) ging in der Weise vor, daß er das Produkt, in diesem Falle Glaskörner, eine gewisse Zeit in Flußsäure oder Sodalösung legte und dann aus der Gewichtsdifferenz auf die Oberfläche schloß.

Traube und Nishizawa (15) maßen die Menge Kaprylsäure, die der betreffende Körper aus der Kaprylsäurelösung adsorbierte.

Wie das Beispiel des Kupfersulfates zeigte, kann man aus der Farbe auf den Dispersitätsgrad schließen, wenn man die zu untersuchende Probe mit einer Testfarbe vergleicht oder die Farbe absolut mit dem Pulfrich-Stufenphotometer ausmißt. Diese Methode wurde von Hoffmann (16), E. Witte (17), M. Witte (18) benutzt.

Hoffmann ermittelte den Eisengehalt von Zinkblenden durch Farbmessung mit Hilfe des Pulfrich-Stufenphotometers, nachdem er die Abhängigkeit der Farbtöne von der Teilchengröße aufgestellt hat.

E. Witte schloß aus der Körperfarbe des dispersen Stoffes auf die Oberfläche. Er untersuchte Schwerspat, Kaolin und Zement.

M. Witte bestimmte die Oberfläche von Mehlen aus dem Weißgehalt von Kohlenstaub-Mehl-Gemischen.

Ein anderes Verfahren ist die röntgenographische Bestimmung der Größe submikroskopischer Teilchen (19). Diese Methode ist aber auf kristalline Stoffe beschränkt, die außerdem noch hinreichend Röntgenstrahlen absorbieren müssen.

Die erwähnten Verfahren dienen zwar zur Charakterisierung des betreffenden Stoffes, müssen aber von Fall zu Fall variiert werden und besitzen infolgedessen keine allgemeine Bedeutung.

Allgemein verwendbarer ist die indirekte Bestimmung der Oberfläche aus der Körnungskennlinie (20, 21), die aber nur untere Werte bringen kann. Die Körnungskennlinie kann durch zwei verschiedene Untersuchungsmethoden ermittelt werden:

1. direkt, indem die einzelnen Teilchen ausgemessen werden,
   a) Siebanalyse,
   b) mikroskopische Messung,

2. indirekt, indem die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen in einem Medium festgestellt und aus dieser dann der Teilchendurchmesser errechnet wird,
   a) Schlämmanalyse,
   b) Sedimentanalyse im gasförmigen Medium (Windsichtung),
   c) Sedimentanalyse im flüssigen Medium.

Die vorstehende Übersicht zeigt die Meßbereiche, Vorteile und Mängel der einzelnen Meßverfahren.

Experimenteller Teil.

A. Indirekte Bestimmung der Oberfläche von Mehlen durch die Sedimentanalyse.

Die große Bedeutung der Oberfläche eines Mahlgutes im Hinblick auf den Ablauf physikalischer und chemischer Prozesse macht es erforderlich, besonders die Methode der Oberflächenermittlung weiter zu entwickeln. Wie wichtig z. B. die Kenntnis der Oberfläche von Weizenmehlen für die Backfähigkeit ist, hat Gründer (40) erörtert.

Prinzipiell ist die Aufgabe der indirekten Bestimmung der Oberfläche von Mehlen durch Sedimentanalyse bereits von Gründer (35) und in Erweiterung von Kaul (36) gelöst worden. Sie stellten die Körnungskennlinien durch Sedimentanalysen (26, 30) mittels des Pipettverfahrens nach Andreasen auf und ermittelten rechnerisch die Oberflächenkennzahl.

Bei der Pipettmethode nach Andreasen ist die mengenmäßige Ermittlung der Festphase im abpipettierten Flüssigkeitsvolumen durch Wägung außerordentlich genau. Diese ermittelte Konzentration entspricht aber nicht ganz der tatsächlichen.

Dieser Weg, der zu richtigen Ergebnissen führt, ist noch recht umständlich, und es ist Zweck und Aufgabe der vorliegenden Arbeit, bei gleicher Genauigkeit der Ergebnisse die Untersuchungszeit zu verkürzen und noch vorhandene Mängel, die dieser Methode anhaften, zu beseitigen.

Beim Pipettverfahren entstammt die eingesaugte Flüssigkeit einer Kugel, deren Mittelpunkt die Pipettöffnung bildet. In Rechnung wird dagegen eine dünne horizontale Schicht über den ganzen Querschnitt des Sedimentierraumes gesetzt.

Beim Ansaugen wird der Sedimentvorgang durch Strömung gestört.

Die abpipettierte Flüssigkeitsmenge soll zu der darüberstehenden relativ sehr klein sein. Da die Probemenge wegen der kleinen Auswaage ein Minimum nicht unterschreiten kann, ist eine entsprechende Menge der Gesamtsuspension und damit eine entsprechende Fallhöhe erforderlich, die beim Normalpipettapparat etwa 20 cm beträgt.

Durch vorliegende Arbeit wird versucht, eine andere Art der Konzentrationsmessung zu finden, die die genannten Mängel ausschaltet.

Aus der Nephelometrie weiß man, daß Konzentrationsmessungen optisch ausgeführt werden können (41). Ein dünnes horizontales Lichtband durchstrahlt hierbei den ganzen Querschnitt des Sedimentierraumes in einer bestimmten Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche. Aus der Lichtabsorption durch die Suspension wird die Konzentration an Hand einer Eichkurve ermittelt.

Da bei der optischen Konzentrationsmessung der Sedimentvorgang nicht gestört wird, kann man die Fallhöhe entsprechend kleiner wählen und infolgedessen die Versuchsdauer einer Sedimentanalyse abkürzen. Außerdem fallen sämtliche Vorgänge des Abpipettierens, Abnutschens, Trocknens, Abwägens fort.

Das einfache Handhaben und Ausführen einer Sedimentanalyse auf optischer Grundlage macht dieses Verfahren für die Praxis sehr geeignet.

a) Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße, gemessen mit dem Pulfrich-Stufenphotometer. Grundbedingung für die optische Konzentrationsmessung ist die alleinige Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Konzentration. Falls die Lichtabsorption noch eine Funktion der Teilchengröße ist, ist die Auswertung der Versuchsergebnisse sehr erschwert und damit für die Praxis ungeeignet.

Die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße bei gleicher Konzentration und von der Konzentration bei gleicher Teilchengröße wurde dadurch ermittelt, daß die Abnahme der Lichtintensität durch die in einer Küvette befindliche Suspension festgestellt wurde, bei der zweckentsprechend einmal Konzentration und ein anderes Mal die Teilchengröße der festen Phase verändert wurde. Außerdem wurde noch untersuchende Substanz und Trägerstoff variiert.

Für die Messung der Lichtabsorption durch die Suspension erwies sich das Pulfrich-Stufenphotometer (16) als geeignet. Hierbei wird die Lichtintensität zweier Lichtstrahlen verglichen, die beide von derselben Lichtquelle stammen. Der eine Lichtstrahl muß durch die in einer Glasküvette befindliche Suspension hindurchgehen und erfährt dabei je nach der Konzentration und Teilchengröße der festen Phase eine Abnahme der Lichtintensität, die durch Vergleich mit der konstanten Lichtintensität des anderen Lichtstrahles gemessen wird.

In der zur Messung benutzten Apparatur (Fig. 1) lieferte die normale Stufolampe L die beiden benötigten Lichtbündel.

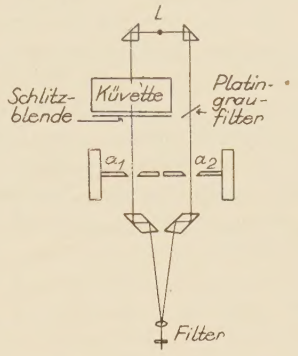

Fig. 1. Apparatur für Konzentrationsmessung mittels Stufenphotometer.

Die für die vergleichende Messung notwendige Bezugsquelle wurde dadurch erhalten, daß das eine Strahlenbündel ein Platingraufilter und anschließend im Stufo selbst eine Blende a_2 passierte, die auf Skalenteil 5 eingestellt war und nicht mehr verändert wurde.

Das zur Messung dienende Strahlenbündel passierte die Suspension, die sich in einer Glasküvette befand. Um Temperaturschwankungen zu vermeiden, die den Versuchsablauf stören würden, war es erforderlich, die Küvette — wie es auch bei der Durchführung von Sedimentanalysen üblich ist — von einem Mantel zu umgeben, durch den Wasser von einer bestimmten Temperatur mit Hilfe eines Thermostaten gepumpt wurde.

Eine horizontale Schlitzblende von 5 mm Höhe gewährleistete eine Konzentrationsmessung an einer bestimmten Stelle in der Küvette und gab dadurch die in Rechnung zu setzende Fallhöhe. Diese Schlitzblende befand sich direkt an der Küvettenwand, die dem Okular zugewandt war. Durch eine verstellbare Blende a_1 im Stufo wurde nun dieses Strahlenbündel derart abgeblendet, daß Helligkeitsgleichheit im Okular erzielt wurde. In diesem wurde zum besseren Messen ein Filter K_{IV} eingesetzt.

Am Beispiel eines zerkleinerten Glasreises wurde mit der Apparatur die Abhängigkeit der Lichtabsorption bei gleicher Konzentration festgestellt. Der Glasreis wurde in der Miagmühle gemahlen und in Kornklassen verschiedener Teilchengrößen durch Absieben zerlegt.

Um ein rasches Außensedimentieren des Reismehles in der Küvette zu vermeiden, wurde in

der ersten Versuchsreihe Rizinusöl als Dispersionsmittel gewählt.

Zur Messung dienten Suspensionen mit der Ausgangskonzentration 1 Teil Mehl zu 50 Teilen Rizinusöl. Die Lichtabsorption der zu messenden Suspensionen wurden in der Apparatur (Fig. 1) festgestellt, indem die Blende a_1 so lange verstellt wurde, bis Helligkeitsgleichheit im Okular vorhanden war. Die dazugehörigen Skalenteile an der Blendentrommel wurden abgelesen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle I zusammengefaßt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

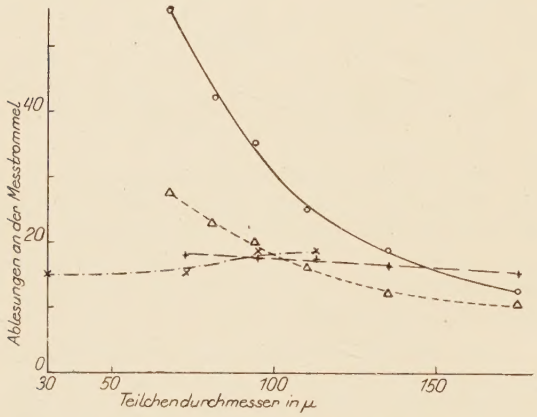

Fig. 2. Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße.
o o Glasreis in Rizinusöl,
△ △ Glasreis in Palatinöl,
+ + Weizenmehl in Palatinol,
× × Roggenmehl in Palatinol.

Tabelle I. Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße bei Glasreis in Rizinusöl.

Kornklassen	Teilchengröße in μ	Ablesungen an der Meßtrommel
1	60— 75	55,5
2	75— 88	41,8
3	88—100	34,9
4	100—120	24,4
5	120—150	18,4
6	150—200	14,4

Demnach ist die Lichtabsorption von der Teilchengröße der zu untersuchenden Substanz abhängig, und man kann aus der Lichtabsorption der Suspension — vorausgesetzt sei immer gleiche Konzentration — unmittelbar auf die Teilchengröße schließen.

Aus der ermittelten Korngröße einer Substanz kann man deren spezifische Oberfläche nach den von Gründer (40) angegebenen Rechnungsgrundlagen ermitteln. Beim Glasreis errechnet sich z. B. die spezifische Oberfläche der Kornklasse 88—100 μ mit 437 qcm/g.

Es sollte nun geprüft werden, ob Suspensionen von Reismehl mit derselben spezifischen Oberfläche bei einem monodispersen System die gleiche Lichtabsorption haben wie bei polydispersen Systemen, die durch Mischen verschiedener Kornklassen entstehen.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Kornklassen gemischt. Ihre Mengenverhältnisse ergaben sich nach der Mischungsformel

$$a_1 = \frac{m \cdot a_2 + n \cdot a_3}{m + n}.$$

Hierbei bedeutet: a_1 die gewählte Oberfläche von 437 qcm/g, a_2 die Oberfläche in qcm/g und m die Menge in g der einen Mischungskomponente, a_3 die Oberfläche in qcm/g und n die Menge in g der anderen Mischungskomponente.

Die Lichtabsorption der Suspensionen dieser so erhaltenen Fraktionen sind in Tabelle II zusammengefaßt. Die streuenden Werte zeigen, daß die Lichtabsorption nicht allein von der Oberfläche abhängig ist, sondern noch von deren Zusammensetzung aus den verschiedenen Teilchengrößen.

Tabelle II. Lichtabsorption bei gleicher Oberfläche aber verschiedener Teilchengröße. Glasreis-Rizinusöl-Suspensionen.

Kornklassen	gemessen	Sollwert
1 + 5	29,9	34,9
2 + 5	30,1	
1 + 4	31,9	
2 + 4	33,0	

Außer der Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße ist Rizinusöl für eine Sedimentanalyse deshalb noch ungeeignet, weil die kleinen Teilchen eine zu geringe Fallgeschwindigkeit besitzen, wodurch der Versuchsablauf viel Zeit in Anspruch nimmt. Es wurde daher das weniger viskose und besonders für organische Stoffe geeignete Palatinol (Phthalsäurediäthylester) als Trägerstoff gewählt, um festzustellen, ob beim Palatinol dieselbe Kurventendenz wie beim Rizinusöl (Fig. 2) erhalten wird.

Das Ergebnis der Messung der Lichtabsorption bei den verschiedenen Teilchengrößen von Reismehl in Palatinol ist in Tabelle III zusammengefaßt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Die Kurventendenz ist die gleiche wie beim Rizinusöl. Die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße ist aber bei Palatinol

Tabelle III. Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße bei Glasreis in Palatinol.

Kornklassen	Ablesungen an der Meßtrommel
1	27,4
2	23,1
3	19,9
4	15,7
5	11,9
6	10,6

kleiner als beim Rizinusöl. Die Unterschiede beider Kurven liegen scheinbar daran, daß die Brechungsquotienten der Dispersionsmittel verschieden sind.

Tabelle IV. Lichtabsorption bei gleicher Oberfläche aber verschiedener Teilchengröße. Glasreis-Palatinol-Suspensionen.

Kornklassen	gemessen	Sollwert
1 + 5	17,3	19,9
1 + 4	18,3	
2 + 4	19,3	

Um festzustellen, ob eine Weiterentwicklung der Kornfeinheitsbestimmungen an Roggen- und Weizenmehlen durch Sedimentanalyse bei optischer Konzentrationsmessung überhaupt möglich ist, wurde auch bei diesen Mehlen festgestellt, inwieweit die Lichtabsorption von der Teilchengröße bei gleicher Konzentration abhängt, inwieweit die Lichtabsorption für eine Konzentrationsmessung benutzt werden kann. Es wurden Versuche in der gleichen Richtung wie beim Reismehl durchgeführt (Tabelle V, Fig. 2).

Tabelle V. Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße bei Weizen- und Roggenmehlen in Palatinol.

Kornklassen	Ablesungen an der Meßtrommel	
	Weizenmehl	Roggenmehl
1	—	14,8
2	17,6	14,6
3	17,2	18,6
4	17,0	18,4
5	16,0	—
6	15,9	—

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß im Gegensatz zur Reisstärke bei Suspensionen von Roggen- und Weizenmehlen in Palatinol die Lichtabsorption unabhängig von der Teilchengröße und lediglich von der Konzentration abhängig ist.

Diese grundlegende Feststellung gab die notwendige Voraussetzung für die Ausarbeitung einer neuen Meßmethode und die Entwicklung einer Apparatur, die die Nachteile der Sedimentanalyse nach dem Pipettverfahren zu beseitigen und den Versuchsablauf bei gleicher Genauigkeit zu verkürzen vermag.

b) Konzentrationsmessungen mit dem Pulfrich-Stufenphotometer. Die in Fig. 2 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen, daß die optische Konzentrationsmessung bei der Sedimentanalyse von Weizen- und Roggenmehlen anwendbar ist, da hier die Lichtabsorption allein von der Konzentration der Suspension abhängt.

Man kann bereits mit Hilfe des Stufenphotometers durch Lichtabsorptionsmessungen die Abnahme der Konzentration bei einer Mehlsuspension an einer bestimmten Nullmarke feststellen (Versuchsanordnung Fig. 1). Diese Messung zu bestimmten Zeiten gibt die Möglichkeit, die tatsächliche Konzentrationsabnahme zu ermitteln. Ferner wird aus der Fallgeschwindigkeit der Teilchen mit der bekannten Stokes'schen Formel deren Durchmesser errechnet. Diese beiden Größen: Konzentrationsabnahme und Teilchendurchmesser geben die Unterlagen zur Aufstellung der Körnungskennlinien von Mehlen.

Die Ermittlung der tatsächlichen Konzentration an der Meßstelle gibt die Unterlagen zur Aufstellung einer Eichkurve. Diese wurde dadurch erhalten, daß von dem gleichen Mehl Suspensionen von verschiedenen Konzentrationen hergestellt und deren Lichtdurchlässigkeit festgestellt wurde. Die Meßergebnisse sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Abszisse: die Konzentration g Mehl in 100 g Palatinol, Ordinate: die dazugehörigen Ablesungen an der Meßtrommel.

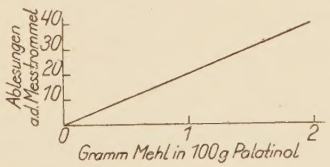

Fig. 3. Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Konzentration.

Die für die Berechnung der Teilchendurchmesser benötigten Daten des Palatinols wurden aus der Arbeit von Gründer (35) entnommen.

In Tabelle VI ist das Ergebnis einer durchgeführten Sedimentanalyse mit Roggenmehl vom ersten Schrot mitgeteilt, wobei die Konzentrationsabnahme mit dem Pulfrich-Stufenphotometer ermittelt wurde.

Fig. 4 zeigt die ermittelte Körnungskennlinie dieses Roggenmehles.

Tabelle VI. Sedimentanalyse von Roggenmehl vom 1. Schrot. Konzentrationsmessung mit dem Stufenphotometer. (Temperatur 19,7°.)

Fallzeit in Sek.	Korngröße in μ	Ables. a.d. Meßtrom.	Anfall Proz.	Rückhalt Proz.
0	—	13,8	100	0
660	85	13,5	97,9	2,1
740	81	13,1	95,0	5,0
840	75	12,6	91,3	8,7
890	74	11,3	82,0	18,0
930	72	9,8	70,0	30,0
1005	69	6,8	50,0	50,0
1060	67	4,4	31,9	67,1
1150	64	2,0	14,5	84,5
1260	62	1,2	8,7	91,3
1530	56	0,2	1,5	98,5

Spalte 1: gibt die Zeiten an, nach denen die Konzentration gemessen wurde.
Spalte 2: bei einer bestimmten Fallhöhe gibt die Stokes'sche Formel die Durchmesser der Teilchen an, die die Meßstelle, also hier die Nullmarke, gerade passieren oder passiert haben.
Spalte 3: zeigt die Ablesungen an der Blendentrommel, die notwendig waren, um Helligkeitsgleichheit zu erzielen.
Spalte 4: gibt die jeweiligen Anfallprozente an, die aus der Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Konzentration (Fig. 3) errechnet sind, wobei der höchste Blendenwert der Konzentration 100 entspricht.
Spalte 5: gibt die Rückhaltprozente an.

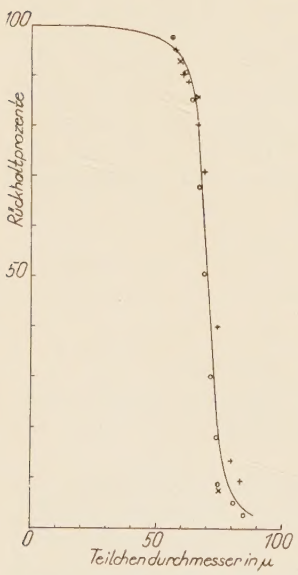

Fig. 4. Feinheitskennlinie von Roggenmehl vom 1. Schrot.

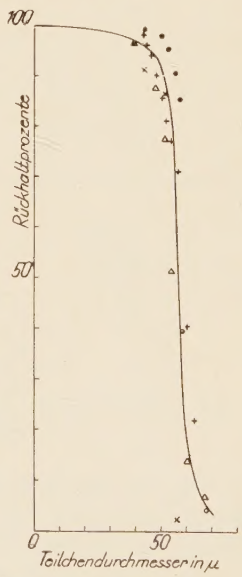

Fig. 5. Feinheitskennlinie von Roggenmehl vom 4. Schrot.

× × Konzentrationsmessung mittels Pipettmethode,
o o Konzentrationsmess. mittels Stufenphotometer,
+ + Konzentrationsmessung mittels Photozelle,
△ △ Konzentrationsmessung mittels Photozelle, automatisch registriert.

Mit der gleichen Versuchseinrichtung wurde ein besonders dunkles Roggenmehl vom vierten Schrot untersucht (Tabelle VII, Fig. 5).

Tabelle VII. Sedimentanalyse von Roggenmehl vom 4. Schrot.

Konzentrationsmessung nach der Pipettmethode.

Fallzeit in Sek.	Fallhöhe in cm	Korngröße in μ	abpipett. Subst.-Menge	Anfall Proz.	Rückhalt Proz.
0	19,9	—	0,1854	100	0
2700	18,6	56	0,1846	97,6	2,4
3300	18,2	51	0,0259	13,7	86,3
4500	17,4	43	0,0166	8,8	91,2

Konzentrationsmessung mit dem Stufenphotometer.

Fallzeit in Sek.	Korngröße in μ	Ables. a. d. Meßtromm.	Anfall Proz.	Rückhalt Proz.
0	—	39,4	100	0
840	68	37,9	96,2	3,6
1140	58	23,9	60,6	39,4
1200	57	6,0	15,2	84,8
1260	55	3,7	9,4	90,6
1380	52	1,9	4,8	95,2
1560	50	1,0	2,5	97,5
2100	43	0,4	1,0	99,0

Konzentrationsmessung mit der Photozelle (diskontinuierliche Ablesung).

Fallzeit in Sek.	Korngröße in μ	Photostrom in MV	Anfall Proz.	Rückhalt Proz.
0	—	8,00	100	0
800	63	9,64	78,0	22,0
900	60	11,00	59,6	40,4
1000	57	14,00	29,0	71,0
1100	54	14,80	23,0	77,0
1200	52	15,25	19,2	80,8
1300	50	15,85	14,5	85,5
1400	48	16,50	9,8	90,2
1500	46	17,05	6,1	93,9
1600	45	17,40	3,8	96,2
1700	43	17,80	1,5	98,5

Konzentrationsmessung mit der Photozelle (Photostrom wurde automatisch registriert).

0	—	7,5	100	0
685	68	7,9	93,5	6,5
850	61	8,4	86,0	14,0
1045	55	11,6	48,7	51,3
1160	52	14,4	24,2	75,8
1420	48	15,9	12,9	87,1
2010	39	17,4	3,6	96,4

Bei den Versuchen färbte sich das zuerst farblose Palatinol durch den Karotingehalt des Mehles. Der Farbton des Palatinols spielte aber bei den Messungen keine Rolle, da im Stufo kein Unterschied wahrzunehmen war.

Von den beiden untersuchten Mehlen wurden gleichzeitig Sedimentanalysen mit dem Pipettapparat von Andreasen nach der Arbeitsvorschrift von Gründer (35) ausgeführt.

Die nach beiden Arbeitsmethoden aufgenommenen Körnungskennlinien stimmen fast überein. Diese Tatsache berechtigt dazu, die Änderung der Konzentration bei der Sedimentanalyse von Mehlsuspensionen auch durch Trübungsmessung festzustellen und damit die verschiedenen Nachteile der Pipettmethode zu beseitigen. Die Fallhöhe, auf die es allein ankommt, um die Fallzeit zu verkürzen, konnte verkleinert werden. Beim Pipettverfahren nach Andreasen beträgt sie 20 cm, bei der optischen Messung wurde mit einer Höhe von 7 cm bei griffigem Mehl und mit 4 cm bei glattem Mehl gearbeitet. Die Zeit, die ein Teilchen von 40 μ braucht, um beim Pipettverfahren 20 cm zu fallen, beträgt 2 Stunden. Dasselbe Teilchen braucht bei einer Fallhöhe von 4 cm, die bei der optischen Messung bereits ausreicht, nur 24 Minuten.

c) Konzentrationsmessung mit einer Photozelle. Trotz dieses Zeitgewinnes und des störungsfreien Ablaufes der Sedimentation ist die Sedimentanalyse durch Trübungsmessung im Stufenphotometer noch recht umständlich. Man muß in einem völlig dunklen Raume arbeiten. Das Einstellen der Helligkeitsgleichheit erfordert einige Übung und ist individuell verschieden. Das Ablesen ist diskontinuierlich. Die Ermittlung der Fallzeit und der Skalenteile an der Meßtrommel, die gleichzeitig erfolgen muß, ist schwer durchführbar.

In der Meßtechnik benutzt man zur Messung von Lichtintensitäten und Lichtintensitätsänderungen Photozellen (42). Diese wirken derart, daß sie Lichtenergie in elektrische Energie gesetzmäßig umwandeln, die man mit hochempfindlichen Instrumenten messen kann.

Enders und Spiegel (43) und Milbauer (44) benutzten bereits Photozellen zur Konzentrationsmessung bei Sedimentanalysen. Diese Forscher konnten jedoch keine eindeutige Beziehung zwischen Lichtabsorption und Konzentration feststellen. Sie ermittelten höchstwahrscheinlich eine ähnliche Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Teilchengröße bei gleicher Konzentration, wie sie bereits bei den Reis-Rizinusöl- und Reis-Palatinol-Suspensionen erhalten worden sind.

Daß die Lichtabsorption zur absoluten Konzentrationsermittlung bei Mehlsuspensionen herangezogen werden konnte, beruht lediglich auf der günstigen Tatsache, daß hier die Lichtabsorption von der Teilchengröße unabhängig ist.

1. Abhängigkeit des Photostromes von der Konzentration.

Die in Fig. 3 wiedergegebene Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Konzentration kann bei der Messung mit einer Photozelle nicht ohne weiteres verwendet werden, da die gelieferte Stromstärke der Photozelle nicht proportional der eingestrahlten Lichtenergie ist. Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit des Photostromes von der eingestrahlten Lichtenergie bei verschiedenen Widerständen des Anzeigeinstrumentes (45).

Die neue Versuchseinrichtung (Fig. 8) war im Prinzip die gleiche wie beim Stufenphotometer. Die Photozelle wurde etwa 4 cm vom Boden der Küvette entfernt angebracht, damit an der Meßstelle das voluminöse Sediment der Mehlteilchen die Messung der Konzentration nicht beeinflußt. In beiden Fällen wurde die Lichtabsorption der Mehlsuspension festgestellt. In der Versuchsanordnung 1 wurde die heraustretende Lichtintensität mit dem Stufenphotometer gemessen, in der Versuchsanordnung 2 (Fig. 8) wurde diese Lichtenergie von der Photozelle in elektrische Energie umgewandelt und diese mit einem hochempfindlichen Meßinstrument gemessen. Als Meßinstrument diente ein Millivoltmeter. Beim Stufenphotometer machten sich

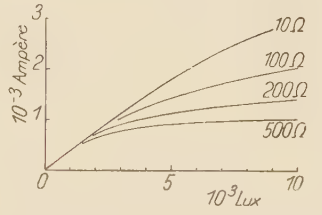

Fig. 6
Abhängigkeit des Photostromes von der Belichtung bei verschiedenem Widerstande des Meßinstrumentes.

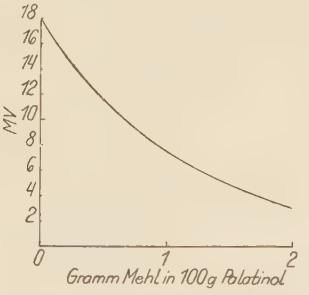

Fig. 7
Abhängigkeit des Photostromes von der Konzentration.

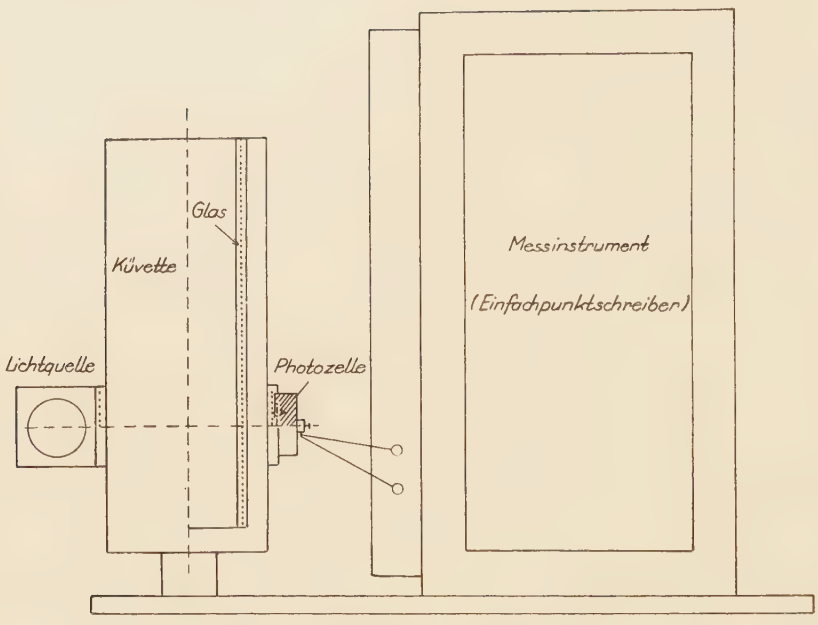

Fig. 8. Apparatur für die Sedimentanalyse. Konzentrationsmessung mittels Photozelle.

Spannungsschwankungen an der Lichtquelle bei der Messung nicht bemerkbar, da diese Methode zwei Lichtstrahlen miteinander verglich, die beide von derselben Lampe stammten, die beide infolgedessen auch gleich in ihrer Lichtstärke schwankten. Die Photozelle zeigte jedoch keine vergleichenden, sondern absolute Helligkeiten. Spannungsschwankungen an der Lichtquelle ergaben Schwankungen des Photostromes, den die Zelle lieferte, und täuschten damit Konzentrationsänderungen vor.

Um aus dem Photostrom die Konzentration ermitteln zu können, mußte auch hier eine Eichkurve — ähnlich der Fig. 3 — aufgestellt werden. Es wurden Suspensionen des gleichen Mehles von verschiedenen Konzentrationen hergestellt, diese in die Küvette gefüllt und die Größe des dazugehörigen Photostromes festgestellt. In Fig. 7 ist das Ergebnis graphisch dargestellt. Als Abszisse ist die Konzentration in g Mehl in 100 g Palatinol, als Ordinate die Spannung in MV aufgetragen.

2. Ausführung einer Sedimentanalyse.

Das Lichtbündel (drei 10-Wattlampen) passierte die mit einer Mehlsuspension gefüllte Glasküvette (Fig. 8) und fiel durch eine horizontale Schlitzblende auf die Selen-Sperrschichtzelle. Küvette, Blende und Photozelle wurden möglichst dicht hintereinander angeordnet, um keine Lichtenergie zu verlieren.

Bevor das Mehl in das Palatinol eingetragen wurde, wurde die Spannung an der Lichtquelle mit einem Widerstande so reguliert, daß die Zelle einen Strom lieferte, der einen vollen Ausschlag am Meßinstrument (18 MV) hervorrief.

Nun wurde so lange Mehl in das Palatinol eingerührt, bis der Ausschlag auf etwa 7 MV gesunken war. Eine mengenmäßige Bestimmung des eingetragenen Mehles war nicht notwendig, da die zur Berechnung der Körnungskennlinie benötigte Ausgangskonzentration aus der Fig. 7 entnommen wurde.

Bei der nun folgenden Sedimentation der Mehlteilchen wurde der Ausschlag am Meßinstrument zeitlich verfolgt. Aus der Abhängigkeit des Photostromes von der Konzentration konnte die Konzentration der Mehlsuspension bei den betreffenden Zeiten festgestellt werden.

Untersucht wurden Roggenmehle vom ersten und vierten Schrot, deren Körnungskennlinien schon durch die Pipettmethode nach Andreasen und mit dem Stufenphotometer gegeben waren (Tabelle VII, Fig. 4 und 5).

Neben diesen Roggenmehlen wurden auch Weizenmehle untersucht, deren Ergebnisse in der Fig. 9 graphisch wiedergegeben sind.

Bei glatten polydispersen Mehlen, veränderte sich der Ausschlag am Meßinstrument nur sehr wenig, wenn alles bis auf etwa 40 μ absedimentiert war. Bei diesen Kornklassen war die Sinkgeschwindigkeit derart klein und der Unterschied der Sinkgeschwindigkeiten bei verschiedenen Korngrößen so gering, daß eine Konzentrationsänderung nur über große Zeiträume erfolgte. Daher wurden Konzentrationsänderungen unterhalb 30 μ nicht mehr verfolgt.

Die Zerkleinerung des Kornes erfolgt im allgemeinen nur bis zum Aufschluß der Stärkekörner. Diese sollen nicht zerkleinert werden, da sonst ein „zerschlissenes" Mehl entsteht, das schlechte Backfähigkeit besitzt. Da die Größe der Roggen- und Weizenkörner etwa 40 μ (46) beträgt und diese zu rund 80 Proz. im Mehl enthalten sind, ist auch nur ein geringer Anteil von Teilchen enthalten, die kleiner als 30 μ sind, so daß in der Tat die Konzentration unterhalb 30 μ vernachlässigt werden kann.

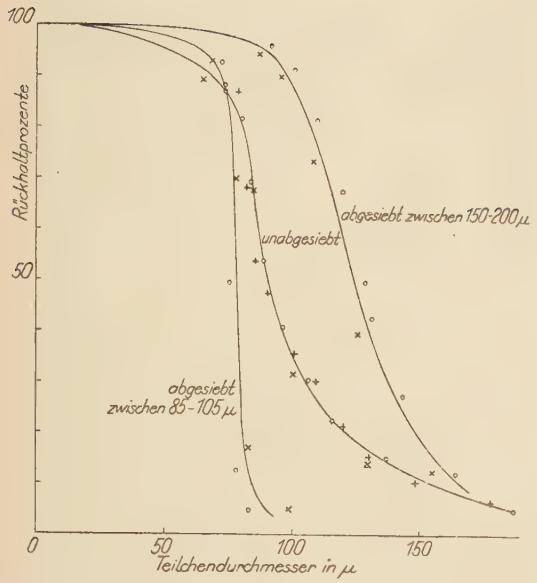

Fig. 9. Feinheitskennlinien von Weizenmehlen.
× × Konzentrationsmessung mittels Pipettmethode,
o o Konzentrationsmess. mittels Stufenphotometer,
+ + Konzentrationsmessung mittels Photozelle.

3. Ermittlung der Körnungskennlinie.

Bei der Anordnung 2 (Fig. 8) wurde die Größe des Photostromes durch einen Einfachpunktschreiber automatisch registriert. Die vom Meßinstrument aufgeschriebenen Kurven geben bei der Sedimentation der Mehlteilchen lediglich die Lichtabsorption der Suspension bzw. die Stromstärken der beleuchteten Photozelle zu bestimmten Zeiten an. Die MV-Zeit-Kurven fallen je nach der Feinheit des untersuchten Mehles verschieden aus und liefern somit in kürzester Zeit gut dublizierbare Unterschiede in der Feinheit eines Mehles.

Da im Betriebe einer Mühle nur Abweichungen des Feinheitsgrades eines Mehles von der Norm festzustellen sind, genügt es im allgemeinen, diese MV-Zeit-Kurven aufzustellen.

Die Körnungskennlinie ergibt sich aus der MV-Zeit-Kurve, wenn man die Koordinaten MV und Zeit in die Koordinaten Rückhalt und Teilchengröße verwandelt. Die Umrechnung erfolgte in einfacher Weise durch die Konzentration-Photostrom-Kurve (Fig. 7) und mit der Stokesschen Formel.

Aus der Stromstärke der MV-Zeit-Kurven ermittelt man mit Hilfe der Fig. 7 die Konzentration: g Mehl in 100 g Palatinol. Die Anfallprozente bzw. die Rückhaltsprozente als Differenz von 100 ergeben sich dadurch, daß die gefundene höchste Konzentration gleich 100 Proz. angesetzt wird. Die dazwischen liegenden Konzentrationen werden wie beim Pipettverfahren prozentual zur Höchstkonzentration in Rechnung gesetzt.

Die Durchmesser der Teilchen, die bei den betreffenden Konzentrationen gerade die Meßstelle passieren, werden mit der Stokes'schen Formel

$$\frac{s}{t} = \frac{2 \cdot 981 \cdot (d_1 - d_2) \cdot r^2}{9 \cdot \eta}$$

ermittelt. In dieser Formel bedeuten: s die Fallhöhe in cm, t die Fallzeit in Sek., d_1 die Dichte der festen Phase ($g \cdot cm^{-3}$), d_2 die Dichte des Mediums ($g \cdot cm^{-3}$), η die absolute Zähigkeit in Poisen, r der Radius in cm des gesuchten Teilchens.

Es wurde versucht, durch besondere Versuchsvorrichtungen die Körnungskennlinien vom Flachschreiber direkt aufschreiben zu lassen, erstens um die Zeit für die Umrechnung der MV-Zeit-Kurven in Körnungskennlinien zu ersparen, zweitens um für den Betriebsmann sogleich das gewohnte Bild der Körnungskennlinien zur Beurteilung der Mahlfeinheit zu vermitteln.

Nach der Stokes'schen Formel ist das Quadrat der Teilchendurchmesser der Fallzeit umgekehrt proportional. Um auf dem ablaufenden Diagrammstreifen die Teilchendurchmesser als lineare Funktion aufzeichnen zu können, muß das Schreibinstrument durch ein Uhrwerk einen besonderen Vorschub erhalten, und zwar derart, daß das Papier am Anfang sehr rasch und allmählich immer langsamer abläuft. Theoretisch ist es möglich, diesen rechnerisch ermittelten Papiervorschub durch Abrollen eines Streifens auf einer entsprechenden Kurve zu erhalten.

Ebenso müßte die Abhängigkeit des Photostromes von der Konzentration (Fig. 7) in eine lineare Funktion umgewandelt werden. Zu diesem Zweck muß die Photozelle, die den Strom für den Flachschreiber liefert, in ihrer wirksamen Fläche gesteuert werden. Die wirksame Photozellenfläche muß vergrößert bzw. verkleinert werden und einen Photostrom liefern, dessen Größe durch eine willkürlich gewählte lineare Beziehung gegeben ist.

Die Entzerrung der Zeit- und der Konzentrationskoordinaten ist apparativ schwer durchführbar.

Aus diesem Grunde wird man auf die vollautomatisch gezeichnete Körnungskennlinie verzichten müssen, da mit der Kompliziertheit einer Apparatur im allgemeinen deren Betriebsicherheit abnimmt.

Man wird also die Körnungskennlinie aus der MV-Zeit-Kurve errechnen, falls es nicht genügt, mit dieser allein zu arbeiten.

B. Direkte Oberflächenbestimmung von Mehlen.

Die spezifische Oberfläche von Mehlen und organischen Pulvern wurde bereits in den Arbeiten von Gründer (35) und Kaul (36) durch die indirekte Bestimmung, d. h. durch die Berechnung aus der Feinheitskennlinie ermittelt.

Es ist jedoch anzunehmen, daß diese so ermittelten Oberflächenkennzahlen nicht mit den wahren Oberflächen übereinstimmen und diese erheblich größer als die so errechneten sind, da die indirekte Methode eine Äquivalentkugel zur Berechnung einsetzt und dadurch sämtliche Unebenheiten der Teilchen vernachlässigt werden.

Die zweite Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand daher darin, zu versuchen, die spezifische Oberfläche nach anderen Methoden zu ermitteln. Es wurde bereits erwähnt, daß man die Teilchengröße und die Oberfläche auch

1. aus dem Reflexions- und
2. aus dem Adsorptionsvermögen

des betreffenden Stoffes ermitteln kann.

Mit diesen beiden Meßverfahren sollten die bisherigen Ergebnisse der indirekten Oberflächenbestimmung an Mehlen nachgeprüft werden.

Die übrigen direkten Meßverfahren durch Ätzung, Löslichkeit und Röntgenographie scheiden wegen des Stoffsystems Kleber-Stärke aus.

Aus der Sinkgeschwindigkeit der Teilchen in irgendeinem Medium kann man nach der Stokesschen Formel den Durchmesser derjenigen Äquivalentkugel berechnen, die mit dem wahren Teilchen gleiche Sinkgeschwindigkeit besitzt.

Die Fragestellung ist folgende: haben beide Körper, das wahre Teilchen und die Äquivalentkugel, gleiche Oberfläche?

Es wird Zufall sein, wenn das wahre Teilchen Kugelform besitzt. Bei der mikroskopischen Betrachtung des Mehles sieht man jedoch, daß der Fehler hier nicht sehr groß sein kann, wenn man die Äquivalentkugel zur Berechnung einsetzt. Alle drei Raumdimensionen sind bei den Stärketeilchen angenähert gleich. Wählt man einen regelmäßigen Körper zur Berechnung der Oberfläche, so hat derjenige Körper die größte Oberfläche, der die geringste Anzahl Begrenzungsflächen aufweist, nämlich das Tetraeder. Bei gleichem Rauminhalt ist seine Oberfläche 1,49mal so groß als die der Kugel.

Wählt man Rotationskörper mit verschiedenen Achsendurchmessern, so kann man die Abweichungen der Oberfläche von der Kugel aus der Arbeit Groß und Gründer (22) ersehen.

Aus diesen Erwägungen heraus kann man ohne weiteres aus der Körnungskennlinie die Oberfläche errechnen. Selbst wenn die absolute Zahl in qcm/g nicht stimmt, so erhält man durch die Sedimentanalysen ebensogut vergleichende Werte wie bei den direkten Methoden, zumal, wie später ersichtlich, eine direkte Proportionalität der Oberflächen von vier untersuchten Mehltypen vorhanden ist. Die Werte dieser Oberflächen wurden einmal aus den Körnungskennlinien errechnet, zum andern aus der Reflexionsmessung nach Witte (18) erhalten.

a) Oberflächenermittlung durch Reflexionsmessung. Das Zusammenballen und damit eine falsche Oberflächenbestimmung wurde auch hier dadurch vermieden, daß das Mehl mit Palatinol im Verhältnis 1:1 angeteigt wurde. Erst jetzt wurde das Reflexionsvermögen dieser Mehl-Palatinol-Suspension festgestellt.

Für die Messung der Reflexion erwies sich auch hier das Pulfrich-Stufenphotometer als geeignet.

Dieser Apparat arbeitet bei der Reflexionsmessung folgendermaßen: eine Lichtquelle L (Fig. 10) beleuchtete die zu untersuchende Probe und ein Vergleichsweiß (Barytweißplatte). Die beiden reflektierten Strahlen gingen getrennt durch je eine verstellbare Blende a_1 und a_2 und wurden durch Prismen in das Okular geleitet. Die Blende a_1, durch die das reflektierte Licht der zu untersuchenden Substanz fiel, wurde auf Skalenteil 100 eingestellt. Durch die Blende a_2 wurde das reflektierte Licht vom Vergleichsweiß soweit abgeblendet, bis Helligkeitsgleichheit im Okular erzielt wurde (Albedomessung).

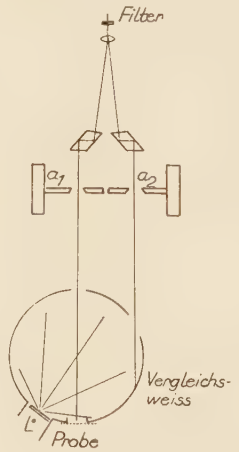

Fig. 10. Apparatur für die Reflexionsmessung.

Tabelle VIII. Sedimentanalyse an unabgesiebtem Weizenmehl.

Konzentrationsmessung nach der Pipettmethode.

Fallzeit in Sek.	Fallhöhe in cm	Korngröße in μ	abpipett. Subst.-Menge	Anfall Proz.	Rückhalt Proz.
0	19,4	—	0,1892	100	0
300	19,0	222	0,1841	97,5	2,5
900	18,6	130	0,1619	85,5	14,5
1500	18,2	100	0,1298	68,6	31,4
2100	17,8	83	0,0611	32,3	67,7
3300	17,4	65	0,0207	10,9	89,1

Konzentrationsmessung mit dem Stufenphotometer.

Fallzeit in Sek.	Korngröße in μ	Ables. a. d. Meßtromm.	Anfall Proz.	Rückhalt Proz.
0	—	18,9	100	0
200	187	18,1	95,0	5,0
265	137	16,5	85,2	14,8
370	115	15,2	77,0	23,0
435	107	14,0	69,3	30,7
525	96	12,3	59,0	41,0
640	88	10,3	46,0	54,0
720	83	7,9	31,7	68,3
805	79	5,9	19,3	80,7
930	73	4,8	12,4	87,6

Konzentrationsmessung mit der Photozelle.

Fallzeit in Sek.	Korngröße in μ	Photostrom in MV	Anfall Proz.	Rückhalt Proz.
0	—	7,5	100	0
140	178	7,9	93,7	6,3
200	149	8,2	89,5	10,5
260	130	6,8	84,3	15,7
310	120	9,0	79,0	21,0
370	109	9,7	69,5	30,5
440	100	10,2	64,2	35,8
600	85	11,8	46,3	53,7
660	82	12,4	31,6	68,4
710	78	15,9	12,6	87,4

Die Versuchsergebnisse dieser Reflexionsmessungen an Reismehl zeigt Tabelle IX. Die

Tabelle IX.
Abhängigkeit der Ablesungen an der Meßtrommel von der Korngröße bei der Reflexionsmessung.

Kornklassen in μ	Ablesungen an der Meßtrommel Filter L_1	Filter L_2
— 60	84,5	79,4
60— 75	84,0	79,4
75—150	84,3	79,8
150—200	77,9	77,2

erhaltenen Ablesungen an der Meßtrommel sind bei den Fraktionen 60 μ, 60—75 μ und 75—150 μ praktisch gleich, so daß mit Hilfe des Reflexionsvermögens der Mehl-Palatinol-Suspension keine Bestimmung der Oberfläche möglich ist.

Wie M. Witte in seiner Arbeit (18) zeigt, kann man die Reflexionsmessung aber dann zur Oberflächenbestimmung auswerten, wenn man dem zu untersuchenden Mehle einen Kontrastfarbstoff als Dispersionsmittel beimengt. Witte wählte dabei Kohlenstaub und erhielt recht brauchbare Werte für die Oberflächenbestimmung des betreffenden Mehles.

Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit zur Oberflächenbestimmung herangezogen. Folgende vier Mehltypen wurden auf ihren Feinheitsgrad untersucht, die auch später bei der Adsorptionsmessung zur Anwendung gelangten. Es waren: feiner Gries, griffiges, halbgriffiges und glattes Mehl mit den Oberflächen 115, 480, 1000, 1350 qcm/g. Diese Werte ergaben sich nach der indirekten Methode aus den Körnungskennlinien der Sedimentanalysen.

Als Kontrastfarbstoff wurde Kohlenstaub von minus 60 μ Teilchengröße dem Mehl im Verhältnis 1:1 beigemischt.

Die Ablesungen an der Meßtrommel bei den einzelnen Mischungen zeigt Tabelle X.

Tabelle X.
Abhängigkeit der Ablesungen an der Meßtrommel von der Korngröße bei der Reflexionsmessung. Weizenmehl-Kohlenstaub-Gemische.

Mehltyp	Oberfläche in qcm/g	Ablesungen an der Meßtrommel
Gries	115	2,9; 3,0
griffig	480	3,6; 3,7
halbgriffig. . .	1000	5,4; 5,5
glatt	1350	6,4; 6,6

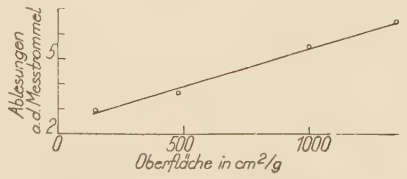

Fig. 11. Abhängigkeit der Reflexion des Gemisches Mehl–Kohlenstaub von der Oberfläche.

Man sieht aus der Fig. 11, daß eine direkte Proportionalität der Oberflächenbestimmung beider Methoden vorhanden ist. Eine absolute Angabe der Oberfläche in qcm/g nach der Reflexionsmessung ist aber nicht möglich.

b) Oberflächenermittlung durch Adsorptionsmessung. Die Adsorptionsmessung zur Oberflächenermittlung wurde von de Boer und Dippel (47) entwickelt. Die Forscher lagerten Wassermoleküle u. a. an einer Flußspatoberfläche an. Durch besondere Versuchsanordnung erhielten sie eine monomolekulare Schicht von Wassermolekülen auf der CaF_2-Oberfläche. Da bei vollbesetzter Adsorptionsschicht jedes Fluorion der CaF_2-Oberfläche ein Wassermolekül adsorbierte, konnten sie aus den beiden Größen — Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle und Größe der CaF_2-Moleküle — die Oberfläche berechnen.

Diese einfachen Beziehungen gelten aber nicht bei dem System Kleber—Stärke. Hier ist eine

absolute Angabe in qcm/g deshalb nicht möglich, weil man bei diesem komplizierten Stoffsystem nicht die Schichtdicke der adsorbierten Substanz kennt, nicht weiß, ob der Film mono- oder polymolekular ist. Außerdem kennt man nicht die flächenhafte Konzentration dieser Adsorptionsschicht.

Trotzdem kann man annehmen, daß die adsorbierte Stoffmenge bei ein und demselben Material sich proportional der Oberfläche verhält.

Bei den folgenden Versuchen wurden verschiedene Adsorptive auf ihre Anlagerungsfähigkeit untersucht: Methylenblau, Kongorot, Phenol, Wasserstoffionen und NaCl.

Bei der Durchführung der Adsorptionsversuche ergaben sich Schwierigkeiten, die nicht überwunden werden konnten.

Man kann nämlich auf Grund der geringen Adsorption in organischen Flüssigkeiten einen adsorbierten Stoff von der Oberfläche eines Adsorbens entfernen, indem man das mit dem adsorbierten Stoff beladene Adsorbens mit organischen Flüssigkeiten auswäscht. Auf Grund dieser Tatsache ist es oft nur möglich, den an der Grenzfläche adsorbierten Stoff innerhalb der Grenzen analytischer Nachweisbarkeit zu bringen.

Bei den vorliegenden Versuchen mußte dagegen umgekehrt das Mehl aus einer organischen Flüssigkeit einen Stoff adsorbieren. Eine organische Flüssigkeit mußte deshalb verwendet werden, weil die Oberflächenbeschaffenheit des Mehles nur in diesen Flüssigkeiten erhalten blieb. Selbst geringe Beimengungen von Wasser veränderten die Oberfläche.

Für die Adsorptionsversuche wurden folgende Flüssigkeiten gewählt: 98/100 Proz. Butylazetat, 96 Proz. Äthylalkohol und Gemische beider Flüssigkeiten.

Ein Vorversuch mit dem Mikroskop zeigte, daß das Mehl in den erwähnten Flüssigkeiten vollständig dispergiert war.

Da sich die beiden Farbstoffe Methylenblau und Kongorot in Butylazetat nicht lösten, wurden sie zuerst in 96proz. Alkohol gelöst. Zu dieser konzentrierten Farblösung wurde ein Gemisch von 65 Teilen Butylazetat und 35 Teilen Alkohol zugefügt. Der Alkoholzusatz war notwendig, um ein Ausflocken des Farbstoffes zu verhindern.

Je 1 g Mehl wurde mit 10 ccm der Farblösung geschüttelt, das Mehl durch eine 3 G 4 Filternutsche abfiltriert und der Farbstoff im Doppelkeil-Kolorimeter nach Bjerrum-Arrhenius bestimmt, wobei nur der eine Keil des Glasgefäßes mit der Testfarblösung gefüllt wurde.

Durch Absieben wurden mehrere Kornklassen von Weizenmehl hergestellt, deren Oberfläche aus den Körnungskennlinien der Sedimentanalysen berechnet wurden. Die Oberflächengrößen beliefen sich auf 820, 990, 1160, 1200, 1270 qcm/g.

Da die Adsorption sich langsam bis zum Gleichgewicht einstellte, mußte als erstes die Zeitabhängigkeit festgestellt werden. Das Mehl wurde zu diesem Zweck verschiedene Zeiten mit der Farblösung geschüttelt und der Farbton des Filtrates ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle XI und Fig. 12 wiedergegeben.

Tabelle XI. Adsorptionsgeschwindigkeit.

Adsorptionszeit in Min.	Schichtdicke des Keiles in mm
0	135,0
0,5	23,0
1,0	21,4
2,0	19,4
5,0	19,3

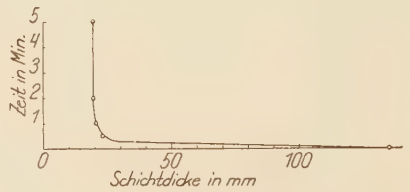

Fig. 12. Adsorptionsgeschwindigkeit.

Aus der Fig. 12 geht hervor, daß sich das Gleichgewicht praktisch nach zwei Minuten eingestellt hat.

Trotzdem bei den verschiedenen Adsorptionsversuchen verschiedene Konzentrationen des Farbstoffes gewählt wurden, die aber innerhalb einer Versuchsreihe konstant waren, konnte keinerlei Unterschied in der Stärke der Adsorption festgestellt werden.

Da sämtliche Kornklassen mit den Oberflächen 820—1270 qcm/g sich wie glatte Mehle anfühlten, lag es nahe, Mehle mit größeren Oberflächenunterschieden heranzuziehen. Für alle folgenden Versuche wurden die bei der Reflexionsmessung untersuchten vier Mehltypen gewählt, deren Oberflächen mit 115, 480, 1000, 1350 qcm/g ermittelt waren.

Je 1 g Mehl wurde mit 10 ccm Farblösung zwei Minuten lang in einem Wägegläschen geschüttelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle XII und Fig. 13 zusammengestellt.

Da eigenartigerweise bei den größeren Oberflächen eine Sättigung der Sorption eintritt, kann man nur bedingt von einer Adsorption sprechen.

Tabelle XII. Abhängigkeit der Adsorptionsmenge (Kongorot) von der Oberfläche.

Dispersionsmittel: 65 T. Butylazetat — 35 T. Alkohol.

Mehltyp	Schichtdicke in mm	Proz. adsorb. Menge	Oberfläche in qcm/g
Gries	25,0	30,5	115
griffig	7,2	80,0	480
halbgriffig	0,9	97,5	1000
glatt	0,7	98,0	1350
Dispersionsmittel: Alkohol.			
Gries	27,0	24,0	115
griffig	10,1	74,5	480
halbgriffig	2,0	94,5	1000
glatt	2,0	94,5	1350

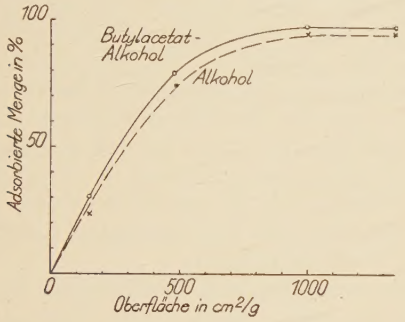

Fig. 13
Abhängigkeit der Adsorption von der Oberfläche.

Es handelt sich hier vielmehr um eine Färbung der Stärke- und Kleberteilchen, wobei sich die Farbmoleküle nicht nur an der Oberfläche anlagern, sondern auch in das Innere der Mehlteilchen diffundieren. Das Mehl mit einer Oberfläche von 1000 qcm/g hat bereits so kleine Teilchen, daß diese vom Farbstoff gänzlich durchdrungen werden. Hier wird infolgedessen nicht die Oberfläche, sondern das gefärbte Volumen des Teilchens gemessen, so daß auch die Kurvenform (Fig. 13) verständlich wird. Bei einer Dispergierung des Mehles oberhalb von 1000 qcm/g Oberfläche ist die gesamte Phase gefärbt, so daß auch bei weiterem Zerkleinern kein Farbstoff mehr aufgenommen werden kann. Ein Auswaschen des Farbstoffes erwies sich als praktisch undurchführbar, was wiederum auf Färbung hinweist.

Noch ein dritter Umstand spricht für Färbung: Kongorot lagert sich an das Mehl an, während Methylenblau nicht aufgenommen wird. Daraus kann geschlossen werden, daß zwischen Mehl und Kongorot eine chemische Bindung besteht, wahrscheinlich spielt dabei die Diazo-Gruppe des Kongorotes eine Rolle.

Auch die Kurvenform deutet nicht auf Adsorption, da hier wenigstens in gewissen Grenzen diese der Oberfläche proportional sein muß, wenn sie nicht sogar bei weiterem Verteilungsgrad zunimmt, analog der Löslichkeit, da ein Körper mit vielen Kanten, mit stark gekrümmten Grenzflächen stärker adsorbiert als ein Körper mit glatter Oberfläche.

Dieselben Versuche wurden in 96proz. Alkohol als Dispersionsmittel wiederholt. Auch hier blieben die Verhältnisse völlig erhalten, wie es Tabelle XII und Fig. 13 zeigt.

Aus diesen Werten sieht man, daß die ersten Versuche mit den Mehlen von der Oberfläche 820—1270 qcm/g in der Tat hatten ergebnislos verlaufen müssen.

Da Kongorot das Mehl anfärbte und nicht vom Mehl adsorbiert wurde und da vor allem die Kurvenform (Fig. 13) für eine Oberflächenbestimmung ungeeignet war, wurde versucht, Phenol aus 96proz. Alkohol zu adsorbieren, da sich dieses wegen seines Molekülbaues gut für Adsorptionsversuche eignet.

Das Phenol wurde nach der Bromid-Bromat-Methode (48, 49) titrimetrisch bestimmt.

Je 2 g Mehl wurden mit 20 ccm einer etwa 0,1 proz. Phenollösung 5 Minuten lang geschüttelt und abfiltriert. Vom Filtrat wurden 10 ccm zur Bestimmung entnommen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle XIII.

Tabelle XIII.

Ergebnisse der Adsorptionsversuche.

Meßverfahren	Kontrollversuch	Adsorptionsversuch bei Gries	Adsorptionsversuch bei glattem Mehl
Phenol:			
in ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat	22,5 22,6	22,0 22,2 22,6	21,8 22,1 22,6
alk. H_2SO_4:			
in ccm $\frac{n}{10}$ KOH	9,75 9,80	9,45 9,57	9,52 9,55
50 Proz. alk. H_2SO_4:			
in ccm $\frac{n}{10}$ KOH	4,40 4,42	4,20 4,16	4,10 4,16
NaCl:			
in mg NaCl	27,9 27,9	29,5 29,5	27,8 28,6

Da die organischen Moleküle Phenol und Kongorot nicht adsorbiert wurden, wurden anorganische Adsorptive auf ihre Anlagerungs-

fähigkeit untersucht. Verwendet wurden $\frac{n}{10}$ alkoholische H_2SO_4, $\frac{n}{20}$ 50proz. alkoholische H_2SO_4 und eine gesättigte NaCl-Lösung.

$\frac{n}{10}$ 96proz. alkoholische H_2SO_4:

2 g Mehl wurden mit 20 ccm der Schwefelsäure 5 Minuten in einem Wägegläschen geschüttelt und abfiltriert. Vom Filtrat wurden 10 ccm entnommen und mit einer $\frac{n}{10}$ 96proz. alkoholischen KOH-Lösung mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Tabelle XIII zeigt die Versuchsergebnisse.

$\frac{n}{20}$ 50proz. alkoholische H_2SO_4:

Wie oben wurden 2 g Mehl mit 20 ccm der Schwefelsäure 5 Minuten lang geschüttelt und abfiltriert. In der wässerigen Lösung war das Mehl schon derart gequollen, daß sich die Suspension nur noch sehr schwer abfiltrieren ließ. 10 ccm des Filtrates wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit $\frac{n}{10}$ wässeriger KOH-Lösung in Gegenwart von Methylorange titriert. Tabelle XIII gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Trotz der wässerigen alkoholischen Lösung konnte keinerlei Adsorption festgestellt werden.

Zum Schluß wurde noch Mehl mit einer gesättigten alkoholischen NaCl-Lösung behandelt. 2 g Mehl wurden mit 20 ccm einer alkoholischen NaCl-Lösung 5 Minuten geschüttelt, die 27,9 mg in 10 ccm enthielt. 10 ccm des Filtrates wurden im Trockenschrank bei 80° eingedampft, darauf drei Stunden in der Trockenpistole bei 100° getrocknet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle XIII zusammengefaßt. Die etwas größeren Auswaagen, als es der Ausgangslösung entsprechen würde, beruhen auf alkohollöslichen Stoffen, die sich im Mehl befinden.

Die negativen Ergebnisse der Adsorptionsversuche können, wie schon erwähnt, darauf beruhen, daß diese in organischen Flüssigkeiten ausgeführt werden mußten. Zum anderen sind möglicherweise die Adsorptionskräfte zu klein. Die guten Adsorbentien, z. B. Aktivkohle, Kieselgur, Fullererde, Al_2O_3 usw. haben wesentlich kleinere Moleküle, in der Größenordnung 1 Å, während die organischen Moleküle, z. B. Zucker, Benzol, Pentan, Äthylazetat einen Durchmesser von etwa 3 Å haben, Zellulose um 10 Å und Stärke sogar 11,6 und 15,9 Å (50). Aus dieser Tatsache können bei den anorganischen Adsorbentien wesentlich mehr Adsorptionszentren pro Oberflächeneinheit gebildet werden. Bei den oben erwähnten Moleküldurchmesserverhältnissen würden bei genau gleichen Strukturbedingungen pro Flächeneinheit nur etwa der zehnte, hundertste Teil organischer Moleküle ungesättigt sein. Außerdem haben vielleicht die Stärke- und Kleberteilchen noch nicht die Oberflächenentwicklung, wie es bei den anderen Adsorbentien der Fall ist.

Zusammenfassung.

1. Es ist eine Apparatur ausgearbeitet worden, die gestattet, Feinheitskennlinien von Mehlen in kürzerer Zeit aufzustellen, als es bisher möglich war. Die Methode beruht auf den Gesetzen der Sedimentanalyse. Die Konzentration wird optisch gemessen. Es werden MV-Zeit-Kurven erhalten, aus denen durch einfaches Umrechnen sich die Körnungskennlinien ergeben.

2. Die Apparatur kann für alle grobdispersen Einstoffsysteme zur Ermittlung der Feinheit verwendet werden, für die das Stokes'sche Gesetz gilt und bei denen die Lichtabsorption unabhängig von der Teilchengröße ist.

3. Die Oberflächenermittlung durch die Sedimentanalyse sollte durch andere Methoden gestützt werden. Dabei verliefen die Adsorptionsversuche negativ, während die Reflexionsmessung nach M. Witte die gleichen Intervalle in der Größe der Oberfläche von verschiedenen Mehlen zeigte wie die auf Grund von Sedimentanalysen errechneten Oberflächenkennzahlen.

Schrifttumverzeichnis.

1. Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 11. Aufl. (Dresden 1937).
2. Rosin und Rammler, Zement **16**, 820 (1927).
3. Andreasen und Lundberg, Zement **19**, 698 und 725 (1930).
4. Gonell, Z. Ver. dtsch. Ing. **72**, 945 (1928).
5. Noyes und Withney, Z. physik. Chem. **23**, 689 (1897).
6. W. Nernst, Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904).
7. Podzus, Z. physik. Chem. **92**, 227 (1918).
8. Ritter, Z. Ver. dtsch. Ing. **74**, 145 (1930).
9. R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie (Dresden 1927).
10. Gründer, Chem. Fabrik **9**, 93 (1936).
11. Gonell, Z. Ver. dtsch. Ing. **74**, 916 (1930).
12. Mikroskopischer Atlas der Zerealien. Sonderausgabe 10 der Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. (Berlin 1932).
13. Moldau, Z. Ver. dtsch. Ing. **80**, 2 (1936).
14. Wolff, Z. angew. Chem. **35**, 138 (1922).
15. Traube und Nishizawa, Kolloid-Z. **32**, 383, 392 (1923).
16. Hoffmann, Metall u. Erz **29**, 520 (1932).
17. E. Witte, Chem. Fabrik **8**, 285 (1935).
18. M. Witte, Das Mühlenlaboratorium **6**, H. 3 (1936).

19. Brill, Kolloid-Z. **55**, 164 (1931).
20. Richtlinien für die Bestimmung der Zusammensetzung von Stauben nach Korngröße und Fallgeschwindigkeit Herausgegeben vom Fachausschuß für Staubtechnik in Z. Ver. dtsch. Ing. (1936).
21. Rammler, 7. Berichtsfolge des Reichskohlenrates, S 52. Untersuchung über die Messung und Bewertung der Feinheit von Kohlenstaub.
22. Groß und Gründer, Glückauf **69**, 485 (1933).
23. Gonell, A.T.M. V, 982—2. Kornzusammensetzung von Stauben.
24. Förderreuther und Haegermann, Tonind.-Ztg. **52**, 1766 (1928).
25. Berliner und Hüter, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **5**, 13 (1928).
26. v. Hahn, Dispersoidanalyse (Dresden 1928).
27. Moldau und Sack, Z. Ver. dtsch. Ing. **76**, 618 (1932).
28. Stach und Kuhlwein, Glückauf **64**, 841 (1928).
29. Harkort, Ber. dtsch. keram. Ges. **8**, 6 (1927).
30. Gessner, Die Schlämmanalyse (Leipzig 1931).
31. Gonell, Z. Ver. dtsch. Ing. **76**, 664 (1932).
32. Sven Odén, Kolloid-Z. **18**, 33 (1916); **26**, 100 (1920).
33. Andreasen, Kolloid-Beih. **27**, 350 (1928).
34. Andreasen und Lundberg, Ber. dtsch. keram. Ges. **11**, 249 (1930).
35. Gründer, Das Mühlenlaboratorium **2**, 85 (1932).
36. Kaul, Angew. Chem. **48**, 397 (1935).
37. Grenneß, Tonind.-Ztg. **52**, 1747 (1928).
38. Gessner, Kolloid-Z. **38**, 115 (1926).
39. Zunker, Der Kulturtechniker **39**, H. 4 (1936).
40. Gründer, Das Mühlenlaboratorium **5**, H. 2 (1935).
41. Krönert, A.T.M., 1286—2. Rauchdichte Messung auf optischer Grundlage.
42. Kotrüm, Angew. Chem. **50**, 193 (1937).
43. Enders und Spiegel, Kolloid-Z. **77**, 37 (1936).
44. Milbauer, Z. analyt. Chem. **103**, 419 (1935).
45. Süddeutsche Apparate-Fabrik G.m.b.H. Nürnberg. Selen-Photoelemente.
46. Gründer, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **21**, 78 (1934).
47. de Boer und Dippel, Z. physik. Chem. **25**, 399 (1933).
48. Koppeschaar, Z. analyt. Chem. **15**, 233 (1876).
49. Degener, J. prakt. Chem. **17**, 390 (1878).
50. Katz, Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. **20**, 274 (1933).

Lebenslauf.

Am 28. 4. 1912 wurde ich als Sohn des Pinselfabrikanten Artur Sauer in Lodz geboren. Ich besuchte die Volksschule in Alt-Strelitz (Meckl.) und in Berlin-Charlottenburg, die Mittelschule in Kattowitz und endlich seit Januar 1923 die Bender-Oberrealschule in Breslau, wo ich 1931 das Abitur bestand. Im Sommersemester 1931 wurde ich an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikuliert und legte hier im Juni 1935 das Diplomhauptexamen ab. Seit September 1935 bin ich im Institut für Bergbau und Aufbereitung als Hilfsassistent tätig.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr.-Ing. habil. W. Gründer, gestatte ich mir, an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine stets bereitwillige Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.